

# ***U.S. PATENT APPLICATION***

*Inventor(s):* Hidetoshi OKAWA

*Invention:* POLYOXYMETHYLENE RESIN-MADE STRETCHED PRODUCT AND PRODUCTION METHOD THEREOF

*NIXON & VANDERHYE P.C.  
ATTORNEYS AT LAW  
1100 NORTH GLEBE ROAD  
8<sup>TH</sup> FLOOR  
ARLINGTON, VIRGINIA 22201-4714  
(703) 816-4000  
Facsimile (703) 816-4100*

## ***SPECIFICATION***

## 明細書

### ポリオキシメチレン樹脂製延伸体及びその製造方法

#### 発明の属する技術分野

本発明はポリオキシメチレン共重合体からなる延伸体及びその製造方法に関するものである。

#### 従来の技術

従来の樹脂延伸体は、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなるものが大半であった。これらは安価であるため建築資材をはじめ多くの用途に広く利用されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は結晶性が低いため、その延伸体は延伸後の強度に限界があり、用途によっては強度が不十分な場合がある。また、近年のより高強度の延伸体の要求や、かかる延伸体からなる織布やジオグリッド等の二次加工品の要求に対し、十分に応えることはできなかつた。

一方、ポリオキシメチレン樹脂は、主としてオキシメチレン単位の繰り返しからなるポリマー骨格を有する重合体であり、結晶化度が高く、剛性、強度、耐薬品性、耐溶剤性等の点で優れていることが知られている。そして、結晶化速度が速く、成形サイクルが速いことから、主に射出成形材料として自動車、電気機器の機構部品の分野で幅広く使われている。更に、ポリオキシメチレン樹脂は高結晶性であることから、延伸による配向結晶化により高強度、高弾性体となることが知られている(例えば、「高強度・高弾性率纖維」高分子学会編集、共立出版、p. 48, 1988年出版参照)。

このようにポリオキシメチレン樹脂は優れた諸特性を有する樹脂ではあるが、

結晶化度が高いが故にその成形加工法にはある種の制約があり、例えば、フィルム、繊維、線材等の延伸工程等においては、フィブリル内ボイドが発生しやすく切断しやすいために生産性を上げることができず、実用的な高強度延伸体を得ることが困難であるという問題があった。また、これまでポリオキシメチレン樹脂は、その結晶化度の高さや結晶化速度が速い点などから、実用的な延伸体の製造には適用し難いものと考えられており、学術的な研究を除けば、殆ど研究の対象とはされてこなかった。

このようなポリオキシメチレン延伸体に関する数少ない従来技術として、加圧流体中で加圧しながら延伸する方法が知られている(例えば、特開昭60-183121号公報及び特開昭60-183122号公報参照)。

これらの文献に開示された技術は、延伸性を改善するため主にシリコーンオイル等を用いた加圧流体中で延伸加工する方法であり、流体を加圧状態に保持するために特殊な延伸加工設備を必要とし、また、延伸後の延伸体からシリコーンオイル等の加圧流体を洗浄・除去する工程も必要となり、生産性が良い技術とは言えないものであった。これらの文献では、その実施例においてポリオキシメチレンホモポリマーが用いられており、ホモポリマーは高結晶性のために延伸加工性が劣ることから、加圧流体中で延伸するという特殊な延伸加工技術が行われたものと推測される。

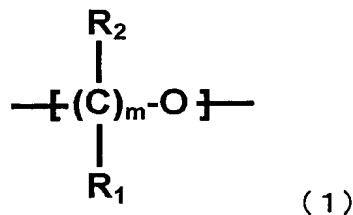
## 発明の開示

本発明の目的は、上記のような課題を解決し、ポリオキシメチレン樹脂からなる高強度、高弾性率の延伸体とその生産性効率の良い製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究した結果、結晶化速度を制御した特定のポリオキシメチレン共重合体を用いることにより延伸加工性が良好

となり、簡易な製造方法で高強度、高弾性率で耐溶剤性、耐熱性、耐屈曲疲労性に優れた延伸体が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、主としてオキシメチレン単位の繰り返しからなるポリマー鎖中に、オキシメチレン単位 100mol 当たり 0.5~10mol の下記一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位を含み、メルトイインデックス (190°C、荷重 2160g) が 0.3~20g/10 分であるポリオキシメチレン共重合体からなる断面積が 0.003mm<sup>2</sup>~700mm<sup>2</sup> のポリオキシメチレン樹脂製延伸体、



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素、炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 1~8 のアルキル基を有する有機基、フェニル基、フェニル基を有する有機基から選ばれ、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよい。mは 2~6 の整数を示す。)

並びに、上記ポリオキシメチレン共重合体を用い、溶融押出しすることにより棒状又は中空状の成形体を得た後、これを加熱下で延伸して断面積が 0.003mm<sup>2</sup>~700mm<sup>2</sup> の延伸体を得ることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法である。

#### 発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明のポリオキシメチレン樹脂製延伸体及びその製造方法に使用するポリオキシメチレン共重合体について説明する。

本発明の延伸体及びその製造方法においては、主としてオキシメチレン単位の繰り返しからなるポリマー鎖中に、オキシメチレン単位 100mol 当たり 0.5~10mol

の前記一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位を含むポリオキシメチレン共重合体が用いられる。

本発明に使用するポリオキシメチレン共重合体において、一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位の割合は、オキシメチレン単位 100mol当たり 0.5~10mol であることが必要であり、好ましくはオキシメチレン単位 100mol当たり 1.2~8 mol、特に好ましくはオキシメチレン単位 100mol当たり 2~6 mol である。一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位の割合が少なくなると、ポリオキシメチレン共重合体の結晶化度が高くなり、延伸工程においてフィブリル内ボイドの発生により切断を生じやすくなる。また、一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位の割合を増大させると、到達結晶化度が低下し高強度の延伸体が得られなくなる。

また、本発明で使用するポリオキシメチレン共重合体は、ASTMD-1238に従い、190□、2160 g の荷重下で測定されるメルトイインデックス (M I) が 0.3~20 g / 10 分であることが必要であり、好ましくは 0.5~10 g / 10 分、特に好ましくは 0.5 ~ 5 g / 10 分である。メルトイインデックス (M I) が過小では、延伸体前工程の棒状又は中空状成形体の製造における負荷が増大し押出しが困難になり、メルトイインデックス (M I) が過大になると、樹脂のドローダウン等のため、棒状又は中空状成形体の製造が不安定なものとなる。

本発明で使用する上記の如きポリオキシメチレン共重合体の製造方法は特に限定されるものではなく、一般的にはトリオキサンとコモノマーである環状エーテル化合物或いは環状ホルマール化合物とを、主としてカチオン重合触媒を用いて塊状重合させる方法で得ることができる。重合装置としては、バッチ式、連続式等の公知の装置が何れも使用できる。ここで、前述した一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位の導入割合は、共重合させるコモノマーの量により、また、メルトイインデックス (M I) は、重合時に使用する連鎖移動剤、例えばメチラール等の添加量により調整することができる。

コモノマーとして用いられる環状エーテル化合物或いは環状ホルマール化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキソラン、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサンジオールホルマール等が挙げられ、その中でもエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。また、本発明に使用するポリオキシメチレン共重合体は、分岐又は架橋構造を有するものであってもよい。

重合によって得たポリオキシメチレン共重合体は、触媒の失活化処理、未反応モノマーの除去、重合体の洗浄、乾燥、不安定末端部の安定化処理等を行った後、更に各種安定剤の配合による安定化処理等を行って、実用に供される。代表的な安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等を上げることができる。

このようにして得られ本発明で使用するポリオキシメチレン共重合体は、<sup>1</sup>H-NMRにより検出されるヘミホルマール末端基量が0～4mmol/kgであることが好ましく、特に好ましくは0～2mmol/kgである。ヘミホルマール末端基量が4mmol/kgを超える場合には、溶融加工時にポリマーの分解に伴う発泡等の問題が生じる場合がある。ヘミホルマール末端基を上記範囲に制御するためには、重合に供するモノマー、コモノマー総量中の不純物、特に水分を20ppm以下にするのが好ましく、特に好ましくは10ppm以下である。

更に、本発明で使用するポリオキシメチレン共重合体には、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、

離型剤、帶電防止剤、界面活性剤、或いは有機高分子材料、無機または有機の纖維状、板状、粉粒状の充填剤等の1種または2種以上を、本発明の目的を阻害しない範囲で添加することができる。

次に、上記のようなポリオキシメチレン共重合体を用いた延伸体の製造方法について説明する。本発明の延伸体は、上記のようなポリオキシメチレン共重合体から一旦棒状又は中空状の成形体を形成し、好ましくは常圧下で、加熱しながら延伸することにより得られる。

ここで、棒状又は中空状成形体の形成方法に関しては特に限定されるものではないが、一般的には溶融押出法が用いられる。溶融押出法は、押出機内で樹脂を加熱溶融した後、所望の形状を有する押出成形口金から溶融樹脂を押し出し成形する方法である。断面形状は丸型の他任意の形状設計が可能である。

本発明の延伸体は、このようにして得られた棒状又は中空状成形体を、連続的或いは非連続的に、好ましくは常圧下で、加熱しながら延伸することにより得られる。延伸時の加熱方法も特に限定されるものではなく、好ましくは常圧の高温気体或いは液体中を通過させる方法、加熱板と接触させる方法等を用いることができる。また、延伸の具体的方法も特に限定されるものではないが、一例としては、高温槽中に設けた複数のロールの速度比をコントロールして延伸倍率を調整しロール間で延伸する方法が挙げられる。

高延伸倍率の延伸体を得るために2段階以上の多段階延伸方法が望ましい。延伸工程で延伸処理されて得られた延伸体は、加熱状態で分子状態を固定する熱固定処理を行うことが望ましく、これにより延伸体の寸法変化を低減させることができる。

ここで、延伸条件としては、ポリオキシメチレン共重合体のガラス転移点以上融点以下の温度で2～40倍に延伸することが好ましく、熱固定条件としては、120°C以上融点以下の温度で熱固定することが好ましい。更には、80°C以上170°C

以下の温度で2～40倍に一軸延伸し、120°C以上180°C以下の温度で熱固定するところが特に好ましい。

本発明のポリオキシメチレン樹脂製延伸体は、その高強度、高弾性率、耐溶剤性、耐熱性、耐屈曲疲労性等の優れた特性を活かし種々の用途がある。延伸体は棒状形態であるため、使用目的によりネット等の形態への加工により、土木、建築分野等に利用可能な資材とすることができます。例えば、延伸体を150°C以下の融点を有する任意の熱可塑性樹脂でコーティングした後、格子状に配置してその交差部を接着或いは溶着させて格子状構造を形成させることにより、ジオグリッド用途としても使用が可能である。

本発明の手法により、一般に断面積が $0.003\text{mm}^2$ ～ $700\text{mm}^2$ のポリオキシメチレン樹脂製延伸体を得ることができ、好ましい断面積としては $0.005\text{mm}^2$ ～ $300\text{mm}^2$ である。

また、延伸体を目的に応じて適宜切断して使用することも可能であり、例えばコンクリート補強用の繊維や素材として使用することができる。かかる用途には、5～100mmに切断してなるものが好適である。ポリオキシメチレン樹脂の特性により、これらの各種製品は、強度、剛性、耐久性能にも優れたものとなる。

## 実施例

以下、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

### 実施例1～11

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を行い、パドルを付した2つの回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、液状のトリオキサン、コモノマーとして環状エーテル又は環状ホルマール（1，3-ジオキソラ

ン、1, 4-ブタンジオールホルマール、エチレングリコールホルマール）を加え、更に分子量調節剤としてメチラール、同時に触媒の三フッ化ホウ素 50ppm（全モノマーに対し）を重合機に連続的に供給しながら塊状重合を行い、表 1 に示すモノマー量の重合体を調製した。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを 0.05 重量% 含有する 60°C の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリオキシメチレン共重合体を得た。

次いで、この粗ポリオキシメチレン共重合体 100 重量部に対して、トリエチルアミン 5 重量% 水溶液を 4 重量部、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を 0.3 重量部添加し、2 軸押出機にて 210°C で溶融混練し不安定部分を除去した。

上記の方法で得たポリオキシメチレン樹脂 100 重量部に、安定剤としてペンタエリスリチルーテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を 0.03 重量部およびメラミン 0.15 重量部を添加し、2 軸押出機にて 210°C で溶融混練し、ペレット状のポリオキシメチレン樹脂を得た。

得られたポリマーを用い、シリンダー設定温度 200°C の押出成形機によりダイ口径 3mm、樹脂温度 200～220°C で連続的に押出し、円形断面の棒状成形体を得て、これを長さ方向に表 1 に示す倍率で延伸し熱固定処理した。延伸は 150°C の熱風高温炉中、常圧下で、ロール捲取速度比を制御することにより行ない、熱固定処理は 160°C で 2 秒間行なった。

延伸体の評価を行った結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1～5

実施例と同様にして、表 1 に示すような本発明の規定外のポリオキシメチレン樹脂を調製し、同様に延伸体を得て評価した。結果を表 1 に示す。

尚、実施例・比較例における評価基準等は以下の通りである。

[メルトイインデックス（M I）測定]

ASTMD-1238に従い、190°C、2160gの荷重下で測定した。

[ポリマー組成分析]

物性評価に用いたポリマーを、ヘキサフルオロイソプロパノールd2に溶解し、  
<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。各ユニットに対応するピーク面積より定量した。

[末端基分析]

物性評価に用いたポリマーを、ヘキサフルオロイソプロパノールd2に溶解し、  
<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。各末端に対応するピーク面積より定量した。

[引張強度]

引張試験機を用いて測定した。

表1

		ポリマー組成		MII (g/10min)	ヘミホルマール (mmol/kg)	延伸倍率	引張強度 (GPa)
	共重合ユニット	mol%					
実施例	1 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	1.3	2	0.2	10	1.0	
実施例	2 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	2	0.2	12	1.4	
実施例	3 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	4.0	2	0.2	15	1.7	
実施例	4 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	2	5	11	※1	1.2
実施例	5 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	2	0.2	14	1.6	
実施例	6 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.7	2	0.2	8	0.7	
実施例	7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	9.8	2	0.2	14	1.6	
実施例	8 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	9.8	14	0.2	12	1.4	
実施例	9 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	14	0.2	13	1.5	
実施例	10 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	2	0.2	12	1.4	
実施例	11 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	2	0.2	12	1.4	
比較例	1 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.48	2	0.2	4	0.3	
比較例	2 —	—	2	0.2	3.5	0.3	
比較例	3 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	27	0.2	—	※2	—
比較例	4 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	0.2	0.2	—	※3	—
比較例	5 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	4.0	45	0.2	—	※2	—

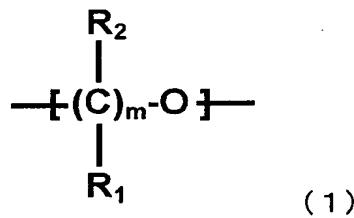
※1 押出工程において発泡が認められ切破を生じ易い。

※2 溶融低粘度により押出困難、棒状成形体が得られず。

※3 溶融高粘度により押出困難、棒状成形体が得られず。

## 特許請求の範囲

1. 主としてオキシメチレン単位の繰り返しからなるポリマー鎖中に、オキシメチレン単位 100mol 当たり 0.5~10mol の下記一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位を含み、メルトインデックス (190°C、荷重 2160g) が 0.3~20 g/10 分であるポリオキシメチレン共重合体からなる断面積が 0.003mm<sup>2</sup>~700mm<sup>2</sup> のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素、炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 1~8 のアルキル基を有する有機基、フェニル基、フェニル基を有する有機基から選ばれ、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよい。mは 2~6 の整数を示す。)

2. ポリオキシメチレン共重合体が、オキシメチレン単位 100mol 当たり 1.2~8 mol の前記オキシアルキレン単位を含むものである請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

3. ポリオキシメチレン共重合体が、オキシメチレン単位 100mol 当たり 2~6 mol の前記オキシアルキレン単位を含むものである請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

4. ポリオキシメチレン共重合体が、0.5~10 g/10 分のメルトインデックスを有するものである請求項 1 または 2 に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

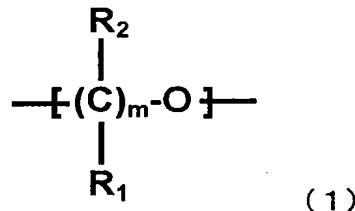
5. ポリオキシメチレン共重合体が、0.5~5 g/10 分のメルトインデックスを有するものである請求項 1 または 2 に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

6. ポリオキシメチレン共重合体が、分岐又は架橋構造を有するものである請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

7. ポリオキシメチレン共重合体が、0～4mmol/kg のヘミホルマール末端基を有するものである請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

8. 断面積が0.005mm<sup>2</sup>～300mm<sup>2</sup>である請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体。

9. 主としてオキシメチレン単位の繰り返しからなるポリマー鎖中に、オキシメチレン単位100mol当たり0.5～10molの下記一般式(1)で表されるオキシアルキレン単位を含み、メルトインデックス(190°C、荷重2160g)が0.3～20g/10分であるポリオキシメチレン共重合体を用い、溶融押出しすることにより棒状又は中空状の成形体を得た後、これを加熱下で延伸して断面積が0.003mm<sup>2</sup>～700mm<sup>2</sup>の延伸体を得ることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有する有機基、フェニル基、フェニル基を有する有機基から選ばれ、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよい。mは2～6の整数を示す。)

10. 溶融押出により得られた棒状又は中空状の成形体を常圧下で延伸する請求項9記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

11. 溶融押出により得られた棒状又は中空状の成形体を、前記ポリオキシメチレン共重合体のガラス転移点以上融点以下の温度で2～40倍に一軸延伸する請求項9又は10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

12. 溶融押出により得られた棒状又は中空状の成形体を、前記ポリオキシメチレン共重合体のガラス転移点以上融点以下の温度で2～40倍に一軸延伸し、120°C以上で熱固定する請求項9又は10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

13. ポリオキシメチレン共重合体が、オキシメチレン単位100mol当たり1.2～8molの前記オキシアルキレン単位を含むものである請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

14. ポリオキシメチレン共重合体が、オキシメチレン単位100mol当たり2～6molの前記オキシアルキレン単位を含むものである請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

15. ポリオキシメチレン共重合体が、0.5～10g/10分のメルトイインデックスを有するものである請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

16. ポリオキシメチレン共重合体が、0.5～5g/10分のメルトイインデックスを有するものである請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

17. ポリオキシメチレン共重合体が、分岐又は架橋構造を有するものである請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

18. ポリオキシメチレン共重合体が、0～4mmol/kgのヘミホルマール末端基を有するものである請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

19. 延伸体の断面積が0.005mm<sup>2</sup>～300mm<sup>2</sup>である請求項9または10に記載のポリオキシメチレン樹脂製延伸体の製造方法。

## 要約書

本発明は、ポリオキシメチレン共重合体からなる高強度、高弾性率を有する延伸体を提供する。主としてオキシメチレン単位の繰り返しからなるポリマー鎖中に、オキシメチレン単位 100mol当たり 0.5~10mol の特定オキシアルキレン単位を含み、メルトイインデックス (190°C、荷重 2160 g) が 0.3~20 g／10 分であるポリオキシメチレン共重合体を用い、溶融押出しすることにより棒状又は中空状の成形体を得た後、これを加熱下で延伸して断面積が 0.003mm<sup>2</sup>~700mm<sup>2</sup>の延伸体を得る。